

XI

JORNADA BRASILEIRA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA MINI-CURSOS EM RMN

Programa



www.auremn.org.br

**04 a 06 de agosto de 2010
Curitiba, PR, Brasil**



AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO RMN-UNILATERAL

Luis Fernando Cabeça¹, Rodrigo Bagueira Vasconcellos de Azeredo², Luiz Alberto Colnago^{1*}

1. Embrapa – Instrumentação Agropecuária, R. XV de Novembro, 1452, São Carlos – SP

2. Universidade Federal Fluminense, IQ, Depto. Química Orgânica, Niterói - RJ
colnago@cnpdia.embrapa.br

keywords: RMN Unilateral; Relaxação; Transesterificação

A reação de transesterificação, utilizada para produção de biodiesel, tem como objetivo reduzir a viscosidade de triacilglicerídeos (óleos e gorduras), para que estes possam ser usados em motores dieséis convencionais. Como há uma diferença significativa entre as viscosidades de óleo e biodiesel, o monitoramento da reação de transesterificação pode ser feito através de medidas de tempo de relaxação transversal¹, T_2 , em aparelhos de ressonância de baixa resolução. Essa é uma metodologia rápida e de baixo custo, que pode ser utilizada para medidas *in situ*, desde que para volumes compatíveis com o volume da sonda, que é de até aproximadamente 200 ml para aparelhos de baixo campo comerciais. No presente trabalho, entretanto, para o monitoramento da reação de transesterificação será utilizado o RMN de baixa resolução unilateral (tipo NMR-MOUSE)², que pode ser usado em reatores de qualquer volume.

Os experimentos foram realizados com um sensor de RMN unilateral (Figura 1a) ligado a um transmissor/receptor CAT-100 da Tecmag. Realizaram-se medidas de CPMG com $\tau = 200 \mu s$ para amostras de óleo de soja puro, mistura 50:50 de óleo/biodiesel e biodiesel puro (Figura 1b). Nesta Figura pode-se ver que há uma correlação inversa entre o teor de biodiesel e a constante de tempo do sinal CPMG. Isso é oposto ao observado quando se utilizou o equipamento convencional de RMN em baixa resolução, ou seja, uma correlação positiva entre teor de biodiesel e constante de tempo do sinal CPMG, que corresponde a T_2 .

a)



b)

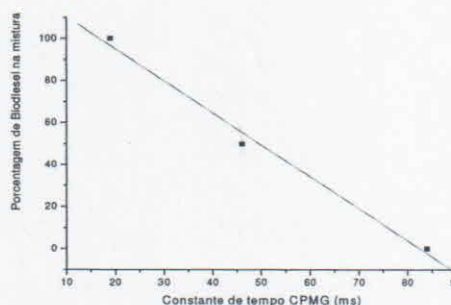


Figura 1. a) Sensor RMN-Unilateral. b) Porcentagem de biodiesel em função da constante de tempo do CPMG. A largura do pulso foi de $2 \mu s$, delay entre pulso de $200 \mu s$ e tempo de reciclagem de $500 ms$.

Essa aparente contradição vem do fato de que o gradiente presente no ímã de RMN unilateral é centenas de vezes maior do que o do espectrômetro de baixa resolução convencional. Através da Equação 1 pode-se observar que com um gradiente muito intenso o segundo termo da equação passa a ser o fator determinante da intensidade dos ecos e



consequentemente, quanto menor for a viscosidade da amostra, maior será sua difusão e maior será a atenuação do sinal CPMG.

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \exp \left[-\left(\frac{2\tau}{T_2} \right) - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^3 \right]$$

Equação 1 (A= amplitude e
 γ = razão magnetogírica)

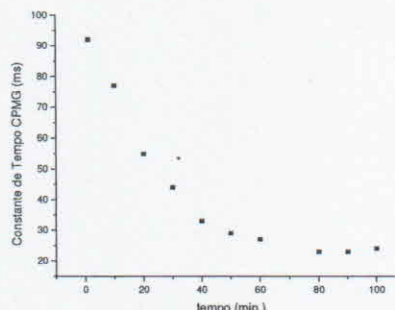


Figura 2. Variação da constante de tempo do sinal CPMG em função do tempo da reação de transesterificação.

Com a curva de calibração da Figura 1b, pode-se monitorar a reação de transesterificação *in situ* (Figura 2). Essa reação foi realizada em um béquer de 20 mL, onde se agitou vigorosamente uma mistura de 2g de metanol, 2g de óleo de soja e 0,02g de NaOH como catalisador. A reação foi monitorada por duas horas, onde as medidas das constantes de tempo do sinal do CPMG foram adquiridas a cada 10 minutos (Figura 2). O gráfico (Figura 2) revela um decaimento exponencial dos valores das constantes de tempo de CPMG em função do tempo. Os primeiros pontos são referentes à concentração de triacilglicerídeos puro (90 ms) e os valores menores referentes ao biodiesel (20 ms) formado com o decorrer da reação. Esses valores corroboram com os dados de constante de tempo de CPMG mostrados na Figura 1b.

Embora os resultados serem satisfatórios permitindo monitorar a formação de biodiesel, a penetração do sensor RMN-unilateral utilizado foi baixa (1 à 2 mm) dificultando a realização das medidas em recipientes com maior espessura. O próximo passo será a construção de um sensor de maior penetração, onde poderá ser aplicado industrialmente no monitoramento da reação de transesterificação diretamente num reator.

Referências

1. Cabeça LF, Colnago LA. *No prelo*.
2. Eidmann G, Savelsberg R, Blümmler P, Blümich B. *J. Magn. Reson. A*. 1996; 122: 104.

FAPESP (2009/01104-9, LFC), EMBRAPA